ApplicationNOTE

Waters

ACQUITY UPLC™による インクジェットプリンタ用インク色素の分析(2) ーUV&MS検出ー

Application Note No. 720001463J

概要

インクジェット印刷はオフィス資料だけでなく、飲料缶・ボール紙・繊維製品への印刷など様々なアプリケーションに用いられています。インクジェット色素は複雑な混合物であり、有機色素・水・有機溶剤・防カビ剤・結合剤やその他の添加剤などがその用途によって含まれています。性能として色の対比の良さ・発色性・付着力などが要求されます。

このアプリケーションノートでは、Waters ACQUITY UPLC™/UVとWaters ZQシングル四重極MSを用いて、ブランド品とコピー品のインクジェット成分の比較を行った例について紹介します。

ACQUITY UPLC™による分析ではインク色素と界面活性剤成分が2分以内に分離され、これは従来の逆相系HPLC分析に対して約1/10の分析時間になりました。

この分析手法によって、ロット間差分析や製品のトラブルシューティングなど生産に関わる分析に費やす時間を大幅に短縮することが可能です。また競合品の評価・解析や特許侵害の防衛などにも応用が期待されます。

サンプルの調整

プリンターカートリッジからピペットでインクジェット溶液0.5-1.0μLを取り出され、1-2mLの蒸留水で希釈されました。溶液は25mmGHPアクロディスクフィルター(WAT200514)でろ過したあと、Max Recoveryバイアル(186000327c)に移され、UPLC™分析に供されました。

Acquity™
Ultra Performance LC

分析条件

装置

Waters ACQUITY UPLC™/TUV条件

カラム	ACQUITY UPLC BEH C18 2.1x50mm
カラム温度	50℃
流速	1.0mL/分
移動相A	10mM炭酸水素アンモニウム(pH9.8)
移動相B	アセトニトリル
グラジエント	10%B-65%B グラジエント2分
注入量	5μL
TUV波長	400nm
サンプリングレート	20ポイント/秒

Waters ZQ™2000条件

ES (POSITIVE)		
	Capillary (kV)	3.2
	Cone (V)	40
	Extractor (V)	2
	RF Lens (V)	0.5
ES (NEGATIVE)		
	Capillary (kV)	-3.0
	Cone (V)	-30
	Extractor (V)	-2
	RF Lens (V)	-0.5

Source Temp (℃)	140
Desolvation Temp (℃)	450
Cone Gas Flow (L/Hr)	50
Desolvation Gas Flow (L/Hr)	800
LM Resolution	15
HM Resolution	15
Ion Energy	0.3
Multiplier	500
Scan Range	150-1000 Da
Scan Time	0.22sec
Inter-scan Delay	0.05sec

ソフトウエア Waters Empower™

図1. ベンダー1のインクジェットのUV&TICクロマトグラム

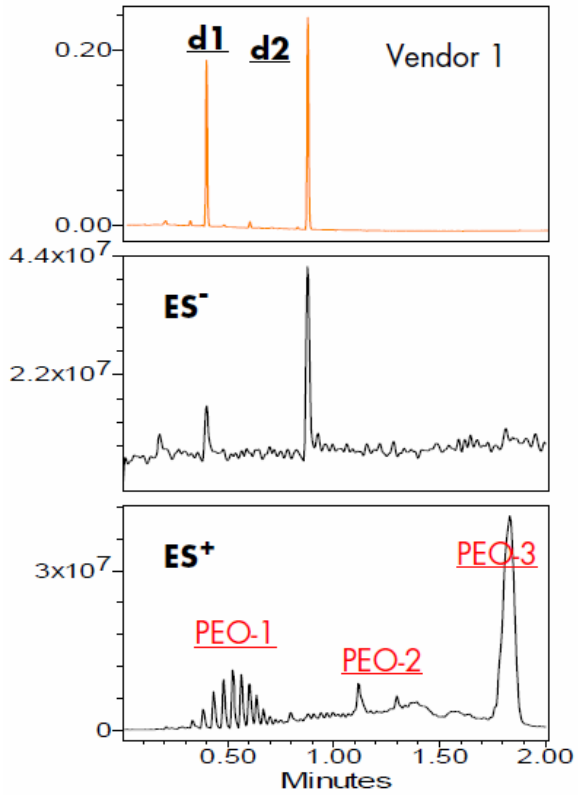
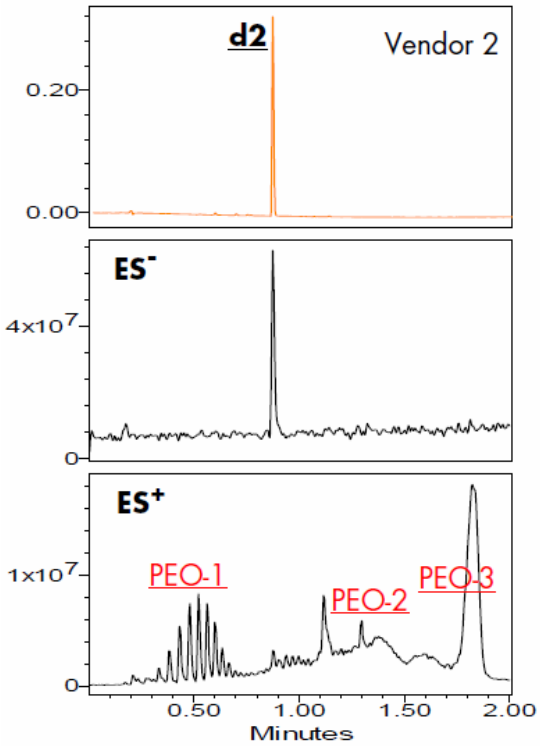


図2. ベンダー2のインクジェットのUV&TICクロマトグラム



ベンダー3社の黄色インクジェット用インクを比較しました。

図1はベンダー1のインクのUVクロマトグラムとTICクロマトグラムです。UVクロマトグラムでは0.40分(d1)と0.88分(d2)のピークが検出されています。ES(ネガティブ)TICクロマトグラムではこのUVクロマトグラムにに対応するピークが検出されています。ES(ポジティブ)TICクロマトグラムではUVでもES(ネガティブ)でも検出されていないピークが検出されています。

図2はベンダー2のインクのUVクロマトグラムとTICクロマトグラムです。UVクロマトグラムでは0.88分(d2)のピークが検出されています。ES(ネガティブ)TICクロマトグラムでもこのUVクロマトグラムにに対応するピークが検出されています。ES(ポジティブ)TICクロマトグラムではベンダー1同様、UVでもES(ネガティブ)でも検出されていないピークが検出されています。

図3. ベンダー3のインクジェットのUV&TICクロマトグラム

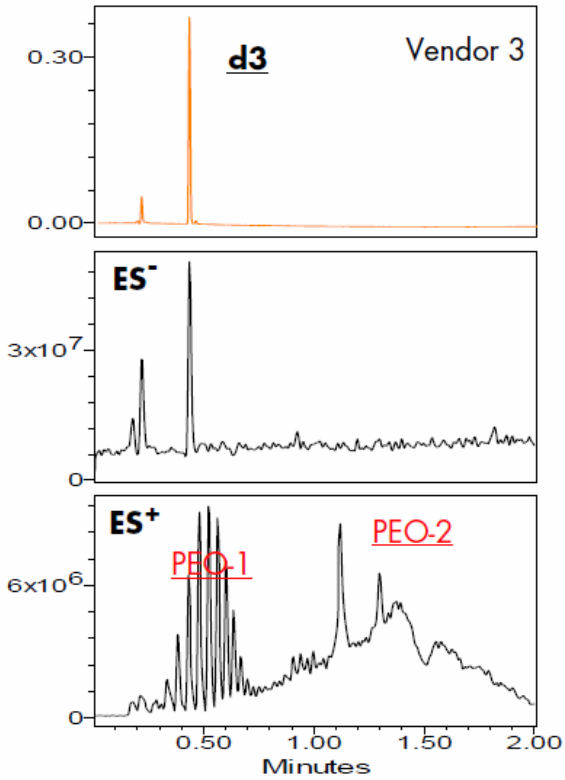


図3はベンダー3のインクのUVクロマトグラムとTICクロマトグラムです。UVクロマトグラムでは0.43分(d3)のピークが検出されています。ES(ネガティブ)TICクロマトグラムでもこのUVクロマトグラムにに対応するピークが検出されています。ES(ポジティブ)TICクロマトグラムではベンダー1、ベンダー2と同様、UVでもES(ネガティブ)でも検出されていないピークが検出されています。

図4. d1、d2、d3のマススペクトル(ネガティブ&ポジティブ)

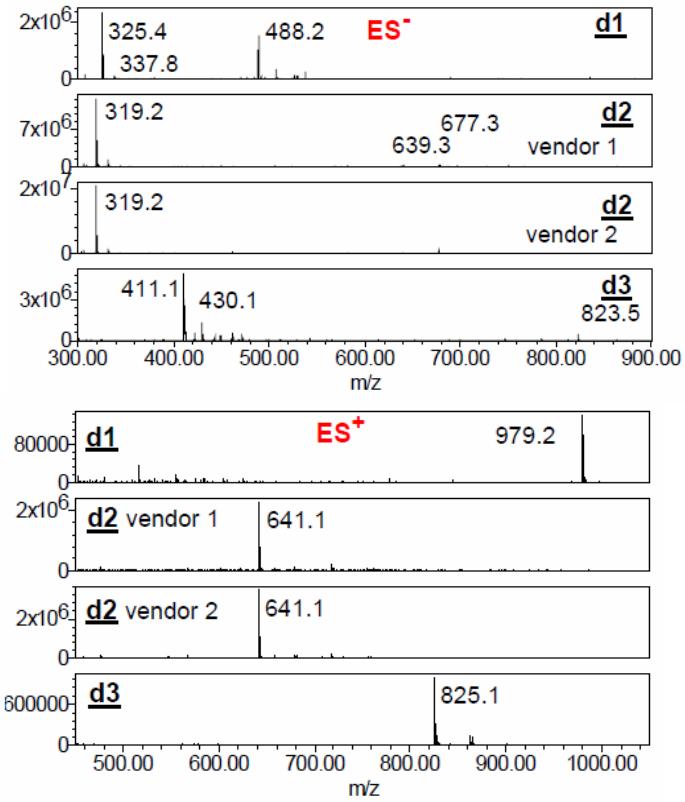


図4に色素成分d1、d2、d3のネガティブとポジティブのマススペクトルを示します。
ポジティブイオンマススペクトルではd1、d2、d3についてそれぞれ$[M+H]^+$である979、641、825が検出されています。
ESIスペクトルでは多価イオンが生成することもあります。d1のネガティブイオンマススペクトルでは325($[M-3H]^{3-}$)、488($[M-2H]^{2-}$)、337.8($[M-4H+K]^{3-}$)が検出されています。
d2のネガティブイオンマススペクトルでは、319($[M-2H]^{2-}$)、639($[M-H]^-$)の他に677($[M-2H+K]^-$)が見られます。
d3のネガティブイオンマススペクトルでは、411($[M-2H]^{2-}$)と823($[M-H]^-$)が検出されています。
d1とd3はクロマトグラム上で近接したリテンションタイムを示しますが、マススペクトルを測定することにより、まったく別の化合物であることが確認できます。
またマススペクトルにより、ベンダー1とベンダー2のインクカートリッジは同じ成分d2を含むことが確認できました。

図5. PEO-1ピークのマススペクトル(ポジティブ)

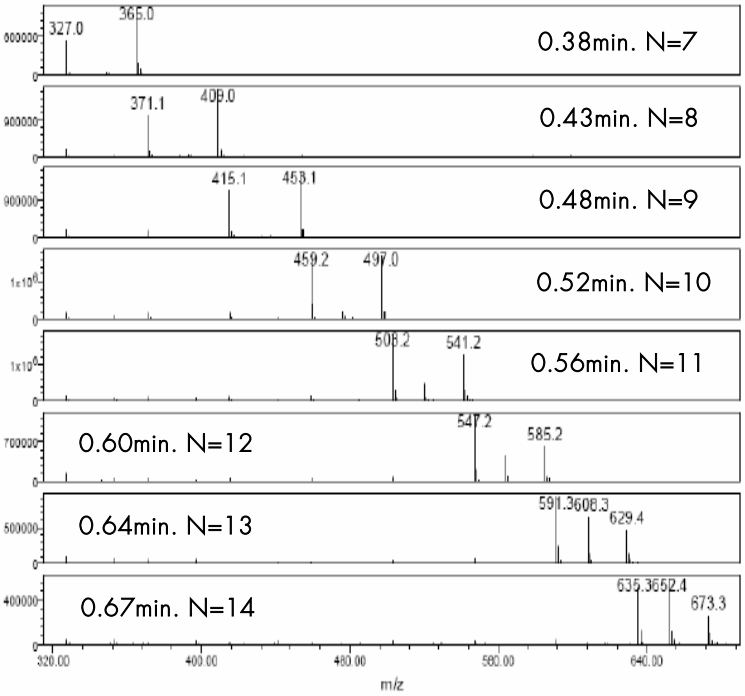


図1、図2、図3に見られるPEO-1、PEO-2、PEO-3のESIポジティブイオンマススペクトルは、44Da差を持つ近接したイオン群で構成されています。これはポリエチレンオキサイド構造を示しており、末端や枝分かれの構造が異なる成分の混合物であると推定されます。

図6にリテンションタイム0.38分から0.67分までのPEO-1ピークのマススペクトルを示します。どのスペクトルも $[H(OCH_2CH_2)_nOH+H]^+$ と $[H(OCH_2CH_2)_nOH+NH_4]^+$ あるいは $[H(OCH_2CH_2)_nOH+K]^+$ のイオンであり、nは7から14であると推定されます。例えば0.67分のピークのマススペクトルm/z635、652、673は $[H(OCH_2CH_2)_{14}OH]^+$ と $[H(OCH_2CH_2)_{14}OH+NH_4]^+$ と $[H(OCH_2CH_2)_{14}OH+K]^+$ となります。

なお、クロマトグラム上におけるこれらポリマー成分は、従来のメソッドに比べ1/10のスピードで分離されています。

まとめ

Waters ACQUITY UPLC™/UVとWaters ZQシングル四重極MSを用いた分析では、インクジェット中に含まれる色素とポリマー成分のベンダーによる違いを確認することができました。分析時間は大幅に短縮され、従来のメソッドに対し1/10程度の2分と大幅に高速化されています。UVとMS(ポジティブ＆ネガティブ)によるマルチ検出法の利点を生かし、UVで検出困難なポリマー成分の同時検出を行うことができ、マススペクトルによってリテンションタイムの近いピークの識別を確実なものとしました。この分析手法は、ロット間差分析や製品のトラブルシューティング、競合品の解析に幅広く応用されることが期待されます。

Waters

日本ウォーターズ株式会社　www.waters.co.jp

東京本社　〒140-0001　東京都品川区北品川 1-3-12 第 5 小池ビル
TEL　03-3471-7191　FAX　03-3471-7118

大阪支社　〒532-0011　大阪市淀川区西中島 5-14-10 カトキチ新大阪ビル 11F
TEL　06-6304-8888　FAX　06-6300-1734

ショールーム　東京　大阪

テクニカルセンター　東京　大阪　名古屋　福岡　静岡

LLOYD'S REGISTER QUALITY ASSURANCE ISO9001
UKAS QUALITY MANAGEMENT 001
VIT